

Série *A* N° 1079

N° d'Ordre 1923

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

E. DELAUNEY

Ancien Elève à l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé des Sciences physiques et chimiques

Assistant à la Sorbonne

NOUVELLES MÉTHODES

d'analyse quantitative physico-chimique

JURY :

Président : G. URBAIN.

Suffragants $\left\{ \begin{array}{l} \text{J. PERRIN.} \\ \text{MAUGUIN.} \end{array} \right.$

PARIS

LES PRESSES MODERNES

45, RUE DE MAUBEUGE

1926

Série A N° 1079

N° d'Ordre 1923

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

E. DELAUNEY

Ancien Elève à l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé des Sciences physiques et chimiques

Assistant à la Sorbonne

NOUVELLES MÉTHODES

d'analyse quantitative physico-chimique

JURY :

Président : G. URBAIN.

Suffragants } J. PERRIN.
MAUGUIN.



PARIS

LES PRESSES MODERNES

45, RUE DE MAUBEUGE

1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN *Professeur, Physique du globe.*

Doyen honoraire . P. APPELL.
M. MOLLIARD,

Professeurs
honoraires

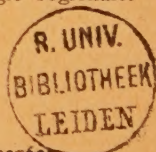
P. PUISEUX,
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER
H. LEBESGUE.....
A. FERNBACH.....
A. LEDUC

Professeurs

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG Géologie.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD .. Botanique.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
LUTAUD Géographie physique.
A. MAILHE Etudes des Combustibles.
N. Physique théorique et physique céleste.

E. HÉROUARD Zoologie.
E. PÉCHARD Chimie (Enseignement P.C.N.)
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
R. DONCIER Physique du globe.

Secrétaire Daniel TOMBECK



A MA TANTE IRMA VULMONT

A MA MÈRE

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN
Membre de l'Institut

Hommage de respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Les méthodes de l'analyse chimique permettent de séparer et de doser exactement des corps, qui ne sont pas chimiquement très voisins; mais elles deviennent défailiantes lorsque les corps existants dans un mélange, présentent des propriétés très voisines. Le principe de l'analyse chimique quantitative directe, consiste, en effet, à séparer successivement les différents éléments en présence, avec le minimum d'opérations et à les faire entrer dans une combinaison bien définie et stable, que l'on pèse ensuite.

Il est difficile de séparer en une seule opération le barium d'avec le strontium, mais pour séparer des corps tels que le barium et le radium, le potassium, le rubidium et le césium; les divers éléments du groupe des terres rares, le zirconium et le celtium, il faut recourir à des fractionnements méthodiques longs et pénibles et dont les résultats ne sont jamais quantitatifs. Il est donc impossible de pouvoir doser ces éléments lorsqu'ils sont mélangés.

Des méthodes d'analyse chimique quantitative par voie indirecte peuvent suppléer aux méthodes d'analyse chimique par voie directe; mais les résultats sont le plus souvent entachés d'erreurs assez fortes et sont souvent obtenus avec assez de difficultés. De plus, ces méthodes ne possèdent aucun carac-

tère général, le chimiste est obligé d'imaginer une nouvelle méthode pour chaque cas particulier.

Pour résoudre les problèmes que l'analyse chimique quantitative ne sait pas résoudre, on s'est adressé à certaines propriétés physiques. Le but est de réaliser ces analyses à l'aide de procédés possédant un caractère aussi général que possible, et dont la manipulation soit simple et rapide.

Il semble *a priori*, que l'on puisse utiliser l'analyse spectrale en vue de déterminations quantitatives; mais malgré un grand nombre de tentatives, on n'est pas parvenu à fonder d'après l'intensité des raies, où d'après le nombre qu'on en observe, une méthode donnant autre chose que des ordres de grandeur. L'intensité de la lumière sur la surface réduite à une simple raie ne se mesure pas avec une rapidité et une précision suffisantes pour permettre des mesures courantes et multipliées comme celles que des traitements chimiques exigent. M. Lepape, toutefois, a pu mettre au point une méthode permettant de faire l'analyse quantitative d'un mélange de gaz rares en utilisant l'intensité de certaines raies d'émission de ces gaz.

Les spectres infra-rouges permettraient d'y parvenir par l'emploi du bolomètre; mais, d'une part, la technique des spectres infra-rouges est encore trop peu avancée pour que l'on puisse formuler à cet égard autre chose que des souhaits, et d'autre part, il n'existe encore aucune loi précise

qui relie l'intensité d'une raie avec la proportion de l'élément contenu dans la source émettrice.

Le radium, par contre, se dose parfaitement en présence d'une quantité quelconque de barium parce que la radioactivité est une propriété atomique susceptible d'une mesure précise, et que le barium est lui-même inactif. L'électromètre est entré dans la pratique courante de l'analyse quantitative des mélanges radioactifs pour lesquels aucune méthode d'analyse chimique n'est possible.

La différence considérable qui existe entre les susceptibilités magnétiques des terres rares, a permis de suivre les fractionnements effectués sur les terres yttriques (G. Urbain).

Ce qui précède illustre ce principe d'après lequel une propriété physique ne peut-être mise à profit que si elle présente le double privilège d'être atomique et quantitativement mesurable. Les Rayons X sont précisément dans ce cas. En vue de contrôler les progrès des fractionnements pour la séparation du celtium et du zirconium entrepris par le Professeur Hevesy, Coster (*Chem. News*, 1923) s'est adressé à l'émission de Rayons X des différents corps sous l'action d'un bombardement cathodique.

OBJET DE CE TRAVAIL. — Dans ce qui précède, nous avons souligné le rôle joué par certaines propriétés physiques de la matière, dans les recherches faites en vue de doser certains éléments très voisins chimiquement. Nous avons essayé

de réaliser de nouvelles méthodes d'analyse quantitative, les deux premières utilisent les propriétés des Rayons X (émission par fluorescence, absorption sélective des différents éléments) la troisième repose sur l'absorption des éléments des terres rares dans le spectre visible ($0 \mu 65$ — $0 \mu 35$). Nous avons montré ensuite comment les deux dernières méthodes peuvent être utilisées pour l'étude de deux fractionnements effectués par M. le Professeur Urbain sur le Dysprosium, le Holmium, l'Erbium et l'Yttrium.

PLAN DU MÉMOIRE. — Après un examen rapide de la méthode de Coster, nous indiquons la possibilité de réaliser une nouvelle méthode d'analyse quantitative par les Rayons X. Celle-ci diffère de la précédente par le mode d'excitation de la matière pour lui faire émettre les Rayons X et par le procédé de mesure de l'intensité de ces Rayons.

L'étude faite sur ce rayonnement de fluorescence a montré que l'intensité n'était pas proportionnelle à la concentration de l'élément, ceci semble dû à la juxtaposition des phénomènes d'émission et d'absorption. De plus, cette intensité était très faible. La complexité de cette méthode seule nous a amené à suspendre ces recherches.

Toutefois, la détermination de l'ordre de grandeur des rayonnements de dispersion et de fluorescence a été très importante pour la réalisation de la méthode d'analyse quantitative par absorption de Rayons X monochromatiques. Nous avons acquis la certitude que nos mesures portaient unique-

ment sur l'intensité du faisceau direct, et non sur la composition de ce dernier avec le rayonnement de fluorescence ou de dispersion. L'intérêt de cette dernière méthode réside dans son caractère de généralité, dans la rapidité d'exécution et enfin dans la précision des mesures.

La variation de la largeur des bandes d'absorption des terres rares dans le spectre visible en fonction de l'épaisseur de solution absorbante ou de la concentration en éléments rares, a servi de base pour l'établissement d'une nouvelle méthode. Son domaine d'application est beaucoup plus restreint que la précédente, et la précision moins grande.

En groupant ces deux dernières méthodes, nous avons montré qu'il était possible de déterminer les proportions de chacun des éléments dans des fractionnements contenant trois éléments différents (Dy, H60, Yt; Ho, Er, Yt).

L'étude faite sur les susceptibilités magnétiques des terres rares a été faite en vue de recouper les résultats obtenus dans la recherche précédente.

CHAPITRE PREMIER

Méthode d'analyse quantitative par Rayons X suivant Coster Etude du Rayonnement de fluorescence

§ I. — MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE PAR RAYONS X DE COSTER

A la matière à examiner, on ajoute une quantité connue d'un élément dont le numéro atomique est voisin de celui de l'élément à doser dans la préparation; on utilise le mélange ainsi obtenu comme anticathode, et l'on en fait le spectre de Rayons X. De la comparaison des intensités des lignes correspondantes des deux éléments, on déduit la proportion du corps à doser. Coster, en effet, supposait que les intensités étaient simplement proportionnelles au nombre d'atomes présents dans le mélange. En pratique toutefois, au lieu de comparer les intensités, il faisait varier la quantité de l'élément à ajouter jusqu'à ce que les deux lignes homologues aient la même intensité.

Plusieurs critiques peuvent être faites à cette méthode. Dans un mémoire (*Chemical News*, 1923-2-127, page 65), Coster les énumère avec soin et prétend qu'en prenant certai-

nes précautions, on peut éviter les nombreuses causes d'erreurs. Mais en mars 1925, à la suite d'une étude plus approfondie, Coster dit dans les « Chemical News » : « Des faits importants et postérieures à la présente publication nous ont démontré que les hypothèses sur lesquelles reposent cette méthode ne sont pas toujours exactes. Le rapport des intensités des lignes diffère quelquefois considérablement de celui des concentrations chimiques des éléments ». Pour montrer combien les erreurs peuvent être importantes, il suffit de reproduire les résultats obtenus dans deux séries d'expériences.

On fait trois mélanges dont les compositions sont données dans la deuxième colonne du tableau I. Le spectre de chaque matière est photographié dans les mêmes conditions. Dans la dernière colonne du tableau se trouve le rapport des intensités des lignes $L\alpha_1$ du celtium et $L\alpha_1$ du tantale.

TABLEAU I

		%	
1°	}	CtO ²	3,0
		TaO ²	2,7
		ZrO ²	94,3
2°	}	Ta ₂ O ⁵	2,7
		CtO ²	3,0
		ZrO ²	94,7
3°	}	Ta ₂ O ⁵	3,0
		CtO ²	2,7
		Lu ₂ O ³	7,0
		ZrO ²	87,3

On peut constater que seulement dans le cas où l'on utilise $Ta\ O^2$, on obtient la même intensité pour les deux raies, alors qu'on devrait avoir la même intensité dans les trois cas. Ainsi le rapport des intensités change avec les composés utilisés, la présence d'un élément voisin, le lutécium par exemple, semble renforcer l'intensité de la raie du celtium.

La deuxième série d'expériences est résumée dans le second tableau relatif à des mélanges d'oxyde d'étain, d'antimoine et de sulfate de calcium. Les proportions d'étain et d'antimoine étaient les mêmes dans chacun des mélanges et l'on aurait dû avoir un rapport d'intensité constant et égal à 1.

TABLEAU II

Pourcentage en SO^4Ca ..	4,2;	11,4;	43,6;	88,5
Rapport des intensités ...	1/6;	1/3;	1/2;	1/1

On voit que le résultat est loin d'être atteint : « Nous constatons, dit-il, un grand changement d'intensité relative avec la variation de la concentration du troisième élément, sulfate de calcium ». Dans les fractionnements de celtium-zirconium on a aussi trois éléments, celtium, tantale, zirconium. Au fur et à mesure que la concentration du zirconium diminue, le rapport d'intensité des raies du celtium et du tantale peut varier sans que les proportions dans lesquelles ils se trouvent varie. Que peut-on conclure de quantitatif relativement au succès d'un fractionnement, alors qu'il était encore impossible de construire le tableau relatif au mélange ternaire, tantale, celtium, zirconium ?

Supposant que, malgré les anomalies précédentes, cette méthode demeure fidèle sous prétexte que les intensités relatives des lignes ne sont pas sujettes à des changements *considérables* sous l'action de *faibles* variations dans les conditions expérimentales : variation du courant, variation de la différence de potentiel, variation du temps d'exposition. Coster propose le processus expérimental suivant :

« En pratique, nous imiterons la composition chimique de
« de la préparation à examiner en mélangeant les corps chimiquement purs, et nous étudierons au préalable, queiles
« sont les proportions chimiques relatives de deux éléments
« à étudier, pour avoir des intensités de raies égales. Nous
« examinerons ensuite la préparation initiale en ajoutant des
« proportions croissantes de l'élément comparateur jusqu'à
« obtenir la même intensité pour les deux raies. Le rapport
« obtenu précédemment entre les proportions chimiques des
« deux éléments qui donnent des intensités égales sera utilisé
« comme facteur par lequel il faudra multiplier la concentration de l'élément ajouté, pour déduire la véritable concentration de l'élément en question dans la préparation initiale.

« Si l'intensité des raies, en question varie avec les proportions du troisième élément, comme c'est le cas, étain, antimoine, sulfate de calcium, toute la série des concentrations devra alors être étudiée. A l'aide de cette table, nous pourrons déterminer la concentration de l'étain et de l'antimoine dans un mélange de sulfate de calcium avec l'un

« des deux. Si le mélange contient plus de trois éléments, la
« méthode sera plus compliquée, mais le processus sera ana-
« logue ».

De plus, comme la méthode prend un aspect absolument empirique, ils proposent d'utiliser des lignes non correspondantes, et cela pour des raisons de commodité photométriques.

Quelques remarques relatives à cette méthode semblent nécessaires.

Tout d'abord, il est clair que le caractère atomique ne joue qu'un rôle effacé. Nous avons vu, en effet, que le rapport obtenu entre les intensités des raies dépend d'une part des composés chimiques dans lesquels les éléments se trouvent engagés, et d'autre part de la présence d'éléments voisins dont l'effet est d'« exaspérer » la propriété émettrice du métal. Les influences sont considérables, et aucune loi ne permet de prévoir, non seulement leur ordre de grandeur, mais leur sens. D'une manière plus générale, nos connaissances sur les propriétés utilisées dans cette méthode sont très imparfaites. On ne sait pas encore si l'intensité d'une raie émise par un élément est proportionnelle au carré ou à la puissance $3/2$ de la différence entre la tension appliquée au tube et la tension critique de la raie en question. On n'est même pas sûr que le coefficient de proportionnalité soit rigoureusement le même pour deux éléments.

En second lieu, nous ignorons presque tout relativement aux phénomènes chimiques et physiques provoqués par les

rayons cathodiques sur la matière utilisée comme anticathode.

Ainsi, pendant le temps d'exposition la matière à analyser peut être le siège de réactions chimiques sur lesquelles nous ne savons encore rien.

Un troisième fait sur lequel je désire attirer l'attention, est relatif à la température très élevée à laquelle se trouve porté le foyer d'anticathode. Coster et Nishima attribuent les résultats singuliers signalés plus haut à la disparition d'atomes. « Après un temps d'exposition très court, disent-ils, un état « d'équilibre s'établirait, et alors le nombre d'atomes de « chaque élément produisant des rayons X demeurerait cons- « tant. La fidélité de cette méthode serait due à cet état de « régime ». Les résultats obtenus relativement à la dissociation de l'oxyde, de zirconium, ont montré (Four électrique et chimie, Lebeau) qu'à 2.400° , la zircone se dissocie en Zr et O^2 . Les études relatives à Ta^2O^3 et TaO^2 n'ont pas encore été faites.

Enfin, d'un point de vue purement pratique, je désire souligner la complexité de la méthode sous la nouvelle forme proposée par Nishima et Coster. L'étalonnage quand il est possible, prend un temps relativement considérable, et il faut plusieurs jours pour faire une analyse. D'ailleurs, il faut un apprentissage assez long pour savoir bien conduire l'appareillage nécessaire pour faire une spectrographie de rayons X suivie de mesures micrométriques.

Pour redonner à la méthode de Coster sa simplicité théorique initiale, il semblait suffisant de changer le mode d'excitation de la substance. Au lieu de la bombarder par un faisceau de rayons cathodiques, on peut l'irradier par des rayons X

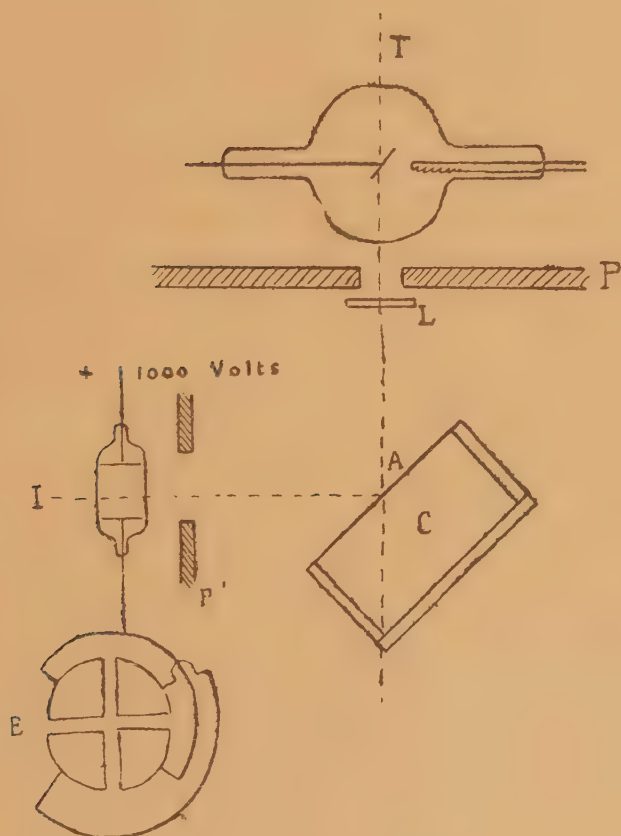


Figure I. — T tube à rayons X; P écran en plomb percé d'une fente ou d'un trou; L écran; C cuve contenant la matière à analyser; P' écran en plomb; I chambre d'ionisation; E électromètre.

primaires. Cette manière d'opérer est à l'abri des causes d'erreurs indiquées précédemment. L'élévation considérable de température de la matière est, en effet, supprimée.

Une étude sur la proportionnalité entre l'intensité du rayonnement de fluorescence et la quantité de l'élément présent dans l'échantillon à analyser était nécessaire.

§ II. — ÉTUDE DU RAYONNEMENT DE FLUORESCENCE

1° Cas où la substance à analyser est à l'état solide

La figure 1 représente le schéma du montage que nous avons utilisé pour mesurer les intensités des radiations de fluorescence de mélanges de sels, de barium et de strontium.

La méthode d'ionisation est la seule qui permette de faire rapidement et avec le plus de précision possible des mesures d'intensité d'un faisceau de rayons X.

Malheureusement, le faisceau de radiation de fluorescence émis par les éléments présents a une très faible intensité. L'utilisation d'un cristal pour analyser ce faisceau aurait réduit son intensité au point qu'il n'aurait pas été possible de le déceler à la chambre d'ionisation au xénon, que nous avons à notre disposition. Nous avons laissé entrer tous les rayonnements K émis par ces éléments.

Les deux principales causes d'erreurs proviennent :

a) *Des radiations diffusées* par la plaque d'aluminium.
Pour rendre l'intensité de ce rayonnement aussi faible que

possible nous avons intercalé un écran en laiton de 1 mm. sur le faisceau primaire. Dans les expériences qui ont été faites, le courant d'ionisation a été soigneusement mesuré quand la cuve était vide.

b) *Des radiations réfléchies* sur les faces cristallines de la substance à analyser. Le trou percé dans l'écran de plomb avait 5 mm. de diamètre, en sorte que la surface de poudre irradiée atteignait 2 cm² environ. La poudre avait été soigneusement broyée. Les résultats obtenus démontrent que, dans ces conditions, on est en droit de négliger l'intensité des radiations diffractées.

En effet, le courant d'ionisation dû à la présence du strontium dans la cuve, est la somme des courants d'ionisation provenant, d'une part, de la fluorescence de cet élément et, d'autre part, des radiations diffractées. L'expérience a montré que ce courant d'ionisation était presque négligeable devant celui du barium.

Résultats. — Nous avons introduit dans la cuve, placée en un endroit bien déterminé, différents mélanges de chlorure de strontium et de chlorure de barium. Nous nous sommes efforcés d'avoir un tassement aussi régulier que possible; le poids de substance emplissant la cuve dans chaque expérience a été déterminé avec une précision bien supérieure à celles des mesures électriques. La première colonne indique les quantités respectives de chlorure de barium et de chlorure de strontium qu'elle contenait.

Les courants d'ionisation ont été déterminés en mesurant les temps nécessaires au spot de l'électromètre pour parcourir la même distance pour les différents mélanges. Nous consignons les inverses dans la deuxième colonne.

Enfin, la troisième colonne contient les nombres proportionnels à l'intensité du faisceau des radiations fluorescentes, émis par les éléments présents.

Composition des mélanges			Courants d'ionisation		Intensité du rayonnement de fluorescence	
			10 cm de déviation	16 cm 5 de déviation		
I	à vide		0,0244	0,0106		
II	Sr Cl ²	19,79	0,0270	0,0122	0,0026	0,0016
III	Sr Cl ² Ba Cl ²	16,6 5,2	0,0455	0,0222	0,0211	0,0116
IV	Sr Cl ² Ba Cl ²	12,2 12,2	0 0715	0,0400	0,0471	0,0294
V	Sr Cl ² Ba Cl ²	6,4 20,4	0,0870	0,0500	0,0626	0,0394
VI	Ba Cl ²	36,6	0,109	0,0606	0 0846	0,500

Conclusions. — Les nombres obtenus pour l'intensité de fluorescence ne vérifient pas la loi d'additivité, l'intensité de fluorescence croît beaucoup moins vite que la quantité de chlorure de barium. Si l'on porte en abscisses les intensités, et

en ordonnées les poids, on obtient une courbe à allure exponentielle.

Ce fait s'explique aisément en analysant le phénomène. Supposons que l'intensité émise par les atomes situés dans un même plan soit proportionnel à leur nombre. Dans le phénomène global étudié, les atomes de barium excité, sont situés dans une série de plans successifs et les radiations avant de sortir ont eu à traverser une épaisseur de matière plus ou moins considérable; leur intensité a été réduite de ce fait. Le barium étant plus absorbant que le strontium, l'intensité des radiations de fluorescence croît moins rapidement que le nombre d'atomes émetteurs.

Une explication analogue pourrait être donnée de la variation du rapport des intensités des lignes $L\alpha_1$ de l'étain et de l'antimoine observées par Coster (*Chem. News*, mars 1925).

La longueur d'onde de la raie $L\alpha_1$ de l'étain est supérieure à celle de l'antimoine. Or, l'étain et l'antimoine absorbent la raie $L\alpha_1$ de l'étain beaucoup plus fortement que la raie $L\alpha_1$ de l'antimoine (début de la région M de la courbe d'absorption de l'étain et de l'antimoine). Les coefficients d'absorption du sulfate de calcium pour ces deux longueurs d'onde, par contre, ne sont pas très différents.

On pourrait baser sur les résultats obtenus dans cette étude une méthode d'analyse quantitative, mais il serait indispensable de procéder à l'établissement d'une courbe d'étalement pour chaque mélange à analyser. La précision de

cette méthode est faible ; la principale cause d'erreur provient d'un tassement de régularité incertaine, et par suite, dans une détermination délicate, de la quantité de matière soumise au rayonnement primaire. Toutefois, l'étalonnage fait, elle présenterait le gros avantage d'être très rapide et de nécessiter un appareillage très simple. Le temps nécessaire pour une mesure est de deux minutes.

2° Cas où l'élément à doser est en solution

Nous avons étudié ce cas en raison de l'importance des résultats pour la méthode d'analyse quantitative par absorption de rayons X monochromatiques.

Le montage ne différait du précédent que par les points suivants :

1° Nous avons utilisé, pour délimiter le faisceau, une fente très fine, mais de 2 cm. de long.

2° La cuve étroite et longue est traversée dans sa plus grande longueur par le faisceau.

Résultats. — L'intensité de rayonnement dispersé par l'eau est assez considérable quand on utilise le rayonnement direct du tube. Mais elle décroît très rapidement quand on introduit sur le trajet des rayons X primaires un écran de 1 mm. de laiton (douze fois plus petit que celui du rayonnement de fluorescence du chlorure de barium à l'état solide).

Nous avons mesuré le courant d'ionisation de solution contenant des proportions variables de chlorure de barium

(240 grammes, 180 grammes 120 grammes, 60 grammes au litre), en introduisant des écrans sur le parcours des rayons X primaires.

Les résultats ont montré que, en dehors du phénomène de dispersion, il était possible de mettre en évidence l'existence d'un rayonnement de fluorescence, l'intensité de ce dernier était environ dix fois plus petite que celui de dispersion.

Conclusion. — L'ordre de grandeur de l'intensité des rayonnements dispersés et fluorescents, dans le cas où les corps à doser sont en solution, était extrêmement important à déterminer. En effet, dans la méthode d'analyse quantitative par absorption d'un rayonnement X monochromatique, les résultats n'auraient pas été conformes à ceux prévus par la théorie, si au faisceau primaire était venu se juxtaposer un autre faisceau dispersé ou fluorescent dont l'intensité n'était pas négligeable vis-à-vis du premier.

CHAPITRE II

Méthode d'analyse chimique quantitative par absorption d'un faisceau monochromatique de Rayons X

Principe. — Cette méthode est basée sur les propriétés absorbantes des différents corps pour les rayons X. Si, dans le rayonnement complexe émis par une ampoule à rayons X, on isole un faisceau monochromatique, on peut définir relativement à cette longueur d'onde, un coefficient exponentiel d'absorption par la relation :

$$I = I_0 e^{-\nu \times n} \quad (1)$$

dans la quelle I_0 est l'intensité du faisceau incident, I est celle du faisceau après son parcours à travers l'écran d'épaisseur x et contenant n atomes grammes par centimètre cube.

Le coefficient ν qui vient d'être défini n'est pas celui que l'on utilise ordinairement dans les mémoires se rapportant à l'étude de l'absorption des rayons X par la matière. Il est donc indispensable de montrer comment l'on peut passer de l'un à l'autre.

Le poids ρ de l'élément présent dans un centimètre cube est relié au nombre d'atome par la relation :

$$\rho = n A$$

A désigne le poids atomique. L'épaisseur e de corps simple supposé à l'état libre qui réduirait, dans les mêmes proportions, l'intensité du faisceau incident, doit satisfaire la relation.

$$e \rho = x \rho$$

Le coefficient ν se déduit du coefficient μ employé ordinairement en écrivant que les exponentielles $e^{-\mu e}$ et $e^{-\nu x n}$ sont égales, il en résulte que :

$$\nu = \frac{A \mu}{\rho}$$

Le coefficient ν , comme le coefficient μ , est rigoureusement atomique, c'est-à-dire le même au 1/1000 près, quel que soit l'état physique de l'élément absorbant, ou quel que soit le composé chimique dans lequel il se trouve engagé. Ce coefficient varie considérablement d'une part avec la longueur d'onde utilisée, et d'autre part, d'un élément à l'autre. ν est relié au numéro atomique, à la longueur d'onde utilisée et à la densité du composé à l'état métallique par la relation :

$$\nu = C N^4 \lambda^3 + \frac{A \sigma}{\rho}$$

Enfin il subit, lorsqu'on fait varier soit la longueur d'onde,

soit le numéro atomique, de brusques discontinuités. Si l'on porte en abscisses, la longueur d'onde ou le numéro atomique, et en ordonnées le coefficient ν , on obtient des courbes dont l'allure est donnée par la figure 2.

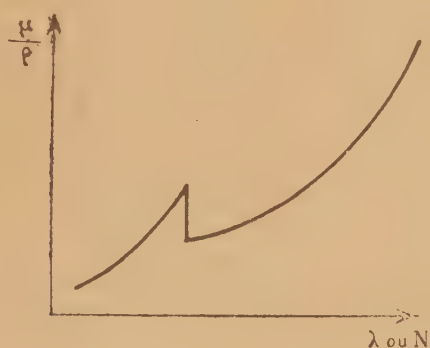


Figure II

Supposons d'abord qu'une certaine préparation contienne un seul élément; en déterminant I , I_0 et $\mu \cdot x$ de la relation (1) on obtiendra immédiatement la valeur de n .

Dans le cas où l'on a deux éléments différents dont les coefficients respectifs sont ν_1 et ν_2 et les nombres d'atome gramme par centimètre cube n_1 et n_2 , la relation suivante devra être vérifiée.

$$I = I_0 e^{-(\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2) x}$$

Car chaque élément se comporte comme s'il était seul.

Si l'on utilise une autre longueur d'onde convenablement choisie, on aura une deuxième relation :

$$I' = I'_0 e^{-(\nu'_1 n_1 + \nu'_2 n_2) x}$$

I , I_0 , I' , I'_0 et x ayant été mesurées et connaissant ν_1 , ν'_1 , ν_2 , ν'_2 , on pourra déduire de ces deux équations n_1 et n_2 , c'est-à-dire obtenir la composition quantitative du mélange. On peut d'ailleurs substituer à l'une de ces deux équations une équation se rapportant à quelque autre phénomène d'ordre chimique ou physique.

S'il on a trois ou plus de trois éléments, il faudra avoir autant d'équations que d'inconnues. La méthode se simplifie dans un certain nombre de cas dont l'étude est faite dans la suite du mémoire.

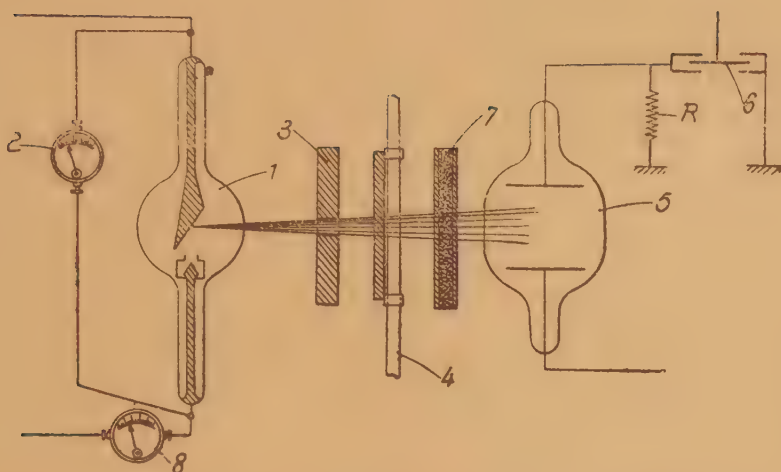


Figure III. — 1. tube à Rayons X ; 2. voltmètre ; 3. écran en plomb ; 4. matière à analyser ; 5. chambre d'ionisation ; 6. électromètre ; 7. filtre ; 8. milliampèremètre ; R. fuite.

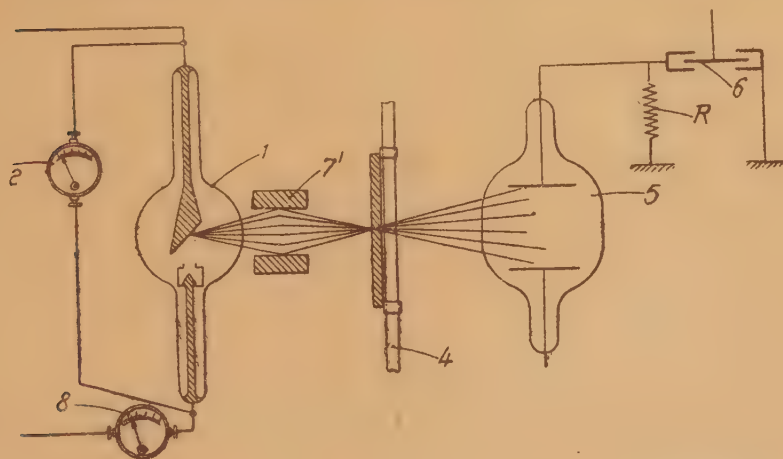


Figure IV. — 1. tube à Rayons X ; 2. voltmètre ; 3. milliampèremètre ; 4. substance à analyser ; 5. chambre d'ionisation ; 6. électromètre ; 7. sélecteur en sel gemme ; R. fuite.

Cas où les corps à doser peuvent être mis en solution

Dans l'étude du principe de la méthode, la plus grosse cause d'erreur semble provenir de la détermination de l'épaisseur x de l'écran. En pratique, cette mesure ne se fait pas, et l'erreur qui en résulterait est complètement éliminée. Dans cette méthode, tout se fait par voie comparative, et les mesures sont toutes relatives. C'est une condition fondamentale pour obtenir des mesures précises et d'exécution aisée.

Pour exposer la marche d'une analyse, nous prendrons comme exemple le cas d'un mélange de chlorure de barium et de chlorure de strontium.

Une petite cuve est placée sur le faisceau monochromatique. Pendant toutes les opérations, cette cuve restera à la même place. Il faut d'abord étalonner l'appareil. A cet effet, on remplit la cuve d'eau distillée, et on mesure l'intensité du rayonnement après son passage à travers cette dernière. On remplace l'eau distillée par une solution contenant une quantité connue de chlorure de barium, et l'on mesure de nouveau l'intensité du rayonnement émergent. La différence entre les deux valeurs I_0 et I est strictement attribuable au chlorure de barium en solution. On doit donc écrire :

$$I = I_0 e^{-(\nu_{\text{Ba Cl}^2} \times x) n}$$

équation qui permet d'obtenir $\nu_{\text{Ba Cl}^2} \times x$. On procède de la même manière pour le chlorure de strontium et l'on obtient $\nu_{\text{Sr Cl}^2} \times x$.

Réolvons d'abord le problème relatif à une solution contenant une quantité inconnue, soit de chlorure de strontium, soit de chlorure de barium, mais non des deux à la fois. On remplit la petite cuve de la solution, et l'on mesure l'intensité I' du rayonnement émergeant; on a alors :

$$I' = I_0 e^{-(\nu_{Ba} Cl^2 \times x) n'}$$

équation qui donne immédiatement la valeur de n' cherchée.

Dans le deuxième problème, il s'agira de déterminer les quantités respectives des deux composés. On introduit le mélange à analyser dans la petite cuve; on mesure l'intensité I'' du rayonnement après traversée et l'on applique la relation :

$$I'' = I_0 e^{-(\nu_{Ba} Cl^2 n_1 + \nu_{Sr} Cl^2 n_2) x}$$

On a ainsi une première relation entre n_1 et n_2 . Pour avoir une seconde relation, nous utiliserons une autre radiation de longueur d'onde convenablement choisie, ou même plus simplement nous déterminerons par voie chimique la somme des quantités de barium ou de strontium contenues dans la solution. Nous n'avons pas à tenir compte des faisceaux dispersés ou fluorescents, leurs intensités sont négligeables devant I' I'' ou I_0 .

Lorsque le mélange contient trois ou plus de trois éléments à doser, il faut établir autant d'équations que le problème comporte d'inconnues. Pour cela on peut se servir de relations obtenues par voie chimique ou par voie physique.

Toutefois, la méthode se simplifie dans un très grand nombre de cas.

1° Les sels en solution sont bien définis. C'est le cas du chlorure de strontium et du chlorure de barium par exemple. Il est inutile de doser séparément Ba et Cl; on détermine le coefficient global d'absorption du sel, comme cela a été expliqué plus haut.

2° La solution contient en excès des réactifs étrangers. On pourra éviter leur dosage en les choisissant tels que leurs coefficients d'absorption soient négligeables vis-à-vis de ceux des corps à doser.

3° Un ou plusieurs des éléments présents ont des coefficients d'absorption très petits et négligeables. On peut, dès lors, considérer ces éléments privilégiés comme inexistant dans le mélange. Il en est ainsi toutes les fois que les éléments ont un numéro atomique inférieur à 20 (calcium).

Ces deux derniers cas seront étudiés plus en détail dans la suite du mémoire.

Cas où les corps à doser se présentent sous l'état solide

Nous supposons que la matière est homogène; pour cela, il suffira de l'avoir réduite en poudre fine. Un alliage peut être utilisé à l'état compact.

Pour faire l'analyse d'une poudre, on peut opérer

comme pour les solutions, en utilisant une petite cuve d'épaisseur suffisamment faible, afin de ne pas réduire trop considérablement l'intensité du rayonnement. L'épaisseur de la cuve à employer doit être d'autant plus grande que les coefficients d'absorption des constituants sont plus petits. La principale difficulté provient du remplissage de la cuve. Le tassement des poudres doit être régulier. Je n'ai pas fait cependant beaucoup d'expérience dans ce dernier cas. Il est important de signaler la simplification qui a lieu quand les éléments se trouvent sous une forme chimique définie. Une simple pesée donne la somme des éléments à doser.

Pour l'analyse d'un alliage, la question de l'homogénéité ne se pose pas en général, mais pour obtenir de bons résultats, il est indispensable que l'échantillon utilisé se trouve sous forme de plaque ayant une épaisseur bien définie sur une surface ayant environ deux ou trois centimètres carrés. La détermination de cette épaisseur doit être faite avec toute la précision désirable. La plaque métallique sera intercalée sur le trajet du faisceau en un endroit bien défini et toujours le même. Le problème se simplifie également : une équation est fournie par la mesure de la densité, opération pouvant être faite en quelques minutes, avec une précision de $1/500$.

Etude de l'analyse quantitative d'un mélange binaire

Au fur et à mesure que le nombre d'éléments présents dans un mélange devient plus considérable, la méthode devient plus compliquée, les erreurs s'accumulent, et les résultats deviennent plus incertains.

Les cas d'analyses quantitatives d'un mélange binaire ou d'un mélange ternaire sont pratiquement les seuls possibles. Ce sont d'ailleurs les plus intéressants du point de vue chimique.

Supposons, en effet, que l'on soit en présence d'un mélange contenant plusieurs éléments; il est facile de séparer quantitativement et à l'aide d'un petit nombre d'opérations les éléments de manière à réunir ceux qui sont chimiquement très voisins. L'analyse chimique quantitative devient à partir de ce point défailante ou très difficile, le problème pourra être résolu assez commodément en utilisant les propriétés d'absorption sélective des rayons X.

Dans l'analyse chimique quantitative d'un mélange binaire les résultats sont obtenus en résolvant un système de deux équations à deux inconnues :

$$a x + b y = c$$

$$a' x + b' y = c'$$

Pour que ce système puisse être résolu, il faut et il suffit

que $\frac{a}{b}$ diffère de $\frac{a'}{b'}$. Le calcul des erreurs montre également

que les résultats seront d'autant plus exacts que les deux rapports $\frac{a}{b}$ et $\frac{a'}{b'}$ seront plus différents.

1° *L'analyse est faite à l'aide de deux radiations monochromatiques différentes.* — Il faut les choisir telles que le rapport des coefficients d'absorption de chacun des éléments pour ces deux radiations soient aussi différents que possible. Le coefficient d'absorption est lié à la longueur d'onde et au numéro atomique par la relation :

$$\nu = C N^4 \lambda^3 + \frac{A \sigma}{\rho}$$

Les conditions suivantes devront être réalisées :

a) Les deux éléments doivent avoir des numéros atomiques très différents. La méthode ne s'appliquera donc qu'aux familles d'éléments chimiquement voisins appartenant à la même colonne de la table de Mendeleeff (alcalins, alcalino-terreux, halogènes, etc...).

b) Il est nécessaire que le terme $\frac{A \sigma}{\rho}$ soit notable vis-à-vis de $C N^4 \lambda^3$. Il suffira de choisir des radiations pénétrantes (radiations K_{α} du platine et du tungstène).

L'existence des discontinuités d'absorption permet de réaliser l'analyse chimique quantitative, sans tenir compte des

deux règles précédentes. Il suffit que, pour l'un des éléments présents, l'une des radiations appartienne à la bande d'absorption K et l'autre à la bande d'absorption L.

2° *L'analyse est faite en utilisant une deuxième équation se rapportant à un phénomène quelconque physique ou chimique.* — Le choix de la longueur d'onde à utiliser dépendra du rapport des deux coefficients caractérisant les deux éléments pour le phénomène physique ou chimique choisi.

a) La relation est obtenue grâce à un phénomène physique. Il est parfois possible d'avoir un rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ très différent de un. Pour les terres rares, par exemple, les susceptibilités magnétiques varient considérablement d'un élément à l'autre.. On pourra alors doser des mélanges contenant des corps de numéros atomiques voisins.

b) La relation est obtenue grâce à un phénomène chimique. Le procédé le plus simple consiste à mettre les corps simples présents sous forme de composés chimiques bien définis et stables que l'on pourra peser. L'équation est alors de la forme :

$$\frac{\alpha + \gamma}{\alpha} x + \frac{\beta + \gamma}{\beta} y = C$$

α et β désignant les poids atomiques respectifs des deux

éléments, γ le poids moléculaire du radical combiné à ceux-ci.

Le rapport de ces deux coefficients : $\frac{\alpha \beta + \alpha \gamma}{\alpha \beta + \beta \gamma}$ est, en général, voisin de 1, à moins que les deux éléments aient des poids atomiques très différents, et que le poids moléculaire γ du radical soit très notable vis-à-vis du plus grand des deux poids atomiques α et β .

Lorsque le rapport est peut différent de un, la méthode n'est applicable qu'aux mélanges de deux éléments dont les coefficients d'absorption sont notablement différents. Cette condition est remplie quand ils appartiennent à des familles chimiquement voisines occupant des colonnes verticales dans la classification de Mendeleeff.

Variations des coefficients d'absorption γ en fonction du numéro atomique. — Cas où la méthode se simplifie.

Le tableau V contient les coefficients d'absorption γ d'un certain nombre d'éléments pour la longueur d'onde $W_{K\alpha} = 0,208$. Les nombres indiqués dans les 4^e et 5^e colonnes ne sont que des ordres de grandeur. Pour les obtenir, j'ai utilisé les résultats de mesures effectuées par Owen (*Proc. Roy. Soc.*, 94, p. 516, 1918) sur l'absorption de la radiation $K\alpha$ du palladium ($\lambda = 0,586$) par les éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 6 et 35. J'ai calculé les valeurs de γ en appliquant la loi de Bragg et Pierce. Owen avait fait remarquer que ces chiffres vérifiaient cette relation.

TABLEAU I

	N	A	$\frac{\mu}{\rho}$	$10^3 \times A \left(\frac{\mu}{\rho} \right)$
C	6	12	0,2	2,4
N	7	14	0,2	2,8
O	8	16	0,2	3,2
F	9	19	0,2	3,8
Na	11	23	0,278	6,4
Si	14	28	0,358	9,8
Cl	17	35,5	0,501	18,0
Ca	20	40	0,668	27,0
Va	23	51	0,887	45,5
Fe	26	56	1,17	66
Ce	32	72,5	1,93	105
Se	34	79	2,44	190
Rb	37	85,5	3,00	260
Zr	40	91	3,72	340
Pd	46	107	5,41	580
In	49	115	6,39	730
Xe	54	130	8,75	1140
La	57	139	10,1	1400
Tu	69	168,5	17,2	2850

Les nombres de la colonne 5 ne doivent pas être utilisés pour une analyse quantitative. Les coefficients d'absorption des éléments à doser doivent être déterminés à l'aide de l'appareil qui servira à faire l'analyse comme cela a été indiqué précédemment, et cela pour les raisons suivantes :

- a) En déterminant ce coefficient il est : inutile de mesurer

l'épaisseur e de la cuve, on détermine, en effet, le produit $e \times \nu$ qui entre dans l'exposant de l'exponentielle. On peut alors utiliser une cuve de forme quelconque et, n'exigeant pas une construction spéciale. Il suffit de la replacer toujours au même endroit sur le passage des rayons X.

b) L'homogénéité du faisceau des rayons utilisés n'est pas parfaite, et dépend du sélecteur utilisé. Si l'intervalle de longueur d'onde est plus large que celui mis en œuvre dans les mesures physiques des coefficients d'absorption, les nombres trouvés avec l'appareil peuvent différer sensiblement de ceux qui figurent dans les mémoires.

L'intérêt de ce tableau est toutefois assez considérable, car il permet de savoir à priori si l'analyse quantitative d'un mélange déterminé est possible, et quelles sont les conditions expérimentales dans lesquelles il faut se placer pour obtenir la précision maxima. Il permet également de déterminer d'une manière précise dans quelles limites les simplifications indiquées précédemment sont possibles.

1° *Condition de possibilité et précision maxima.* — Dans le paragraphe précédent, j'ai signalé la nécessité d'avoir des rapports a et a' aussi différents que possible. L'examen du tableau V permet de connaître l'ordre de grandeur de $\frac{a}{b}$.

Je démontrerai dans le paragraphe suivant que la précision maxima est obtenue lorsque le coefficient global de la

substance à analyser est compris entre certaines limites. La concentration des éléments à doser dans cette substance et l'épaisseur de cette dernière seront déterminées en tenant compte des valeurs données dans ce tableau.

2° *Simplification de la méthode.* — Si l'absorption propre d'un élément présent dans le mélange est négligeable, on pourra considérer cet élément comme inexistant. On voit sur le tableau V que les corps comme le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor ne jouent aucun rôle, à moins qu'ils se trouvent en quantité massive, lorsque l'on procède à l'analyse d'un mélange contenant des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 40. La détermination des proportions des autres éléments légers pourra être faite avec une très faible précision puisqu'ils entreront dans les calculs comme termes de correction. Ce fait est intéressant à un double point de vue. Dans certains traitements, il est nécessaire de recourir à un certain nombre d'opérations chimiques pour éliminer un élément, dans un grand nombre de cas, une détermination grossière de la quantité présente suffira et évitera ce travail.

Lors de la mise en solution de la substance à analyser, le réactif utilisé peut se trouver en excès. Si le réactif a été convenablement choisi, il sera possible soit de le considérer comme inexistant, soit de le doser grossièrement.

PRÉCISION DE LA MÉTHODE LES FACTEURS DE PRÉCISION

Pour obtenir une relation entre les nombres n_1 et n_2 d'atomes grammes des corps en présence, il suffit de mesurer successivement les intensités I et I_0 du faisceau quand la matière à analyser est interposée et quand on l'enlève. L'équation qui relie les différentes grandeurs est la suivante :

$$\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 = \frac{1}{e} (\text{Log } I_0 - \text{Log } I)$$

L'erreur relative commise dans la détermination de n_1 et n_2 sera d'autant plus faible que l'erreur relative Er faite sur $\text{Log } (I_0, I)$ sera plus petite. L'étude de cette erreur relative permet donc de préciser quelles sont les conditions optima pour obtenir une bonne mesure.

Or :

$$Er = \frac{1 + I_0/I}{\text{Log } I_0 - \text{Log } I} \times \frac{\Delta I}{I_0}$$

ΔI exprimant l'erreur commise dans la mesure de I et de I_0 .

La meilleure méthode permettant de mesurer l'intensité d'un faisceau de rayons X est la méthode d'ionisation. Nous avons choisi ce procédé afin de rendre $\frac{\Delta I}{I_0}$ aussi faible que

possible. Pour mesurer le courant d'ionisation on faisait traverser à ce dernier une grande résistance, un électromètre

Curie-Debierne permettait de déterminer la différence de potentiel entre les deux bornes de cette dernière. Les variations de l'intensité du faisceau de rayons X se traduisait donc par le déplacement d'un spot lumineux sur une échelle graduée en centimètres. Dans la partie expérimentale, nous exposerons les dispositifs que nous avons utilisés, les précautions que nous avons prises pour donner à ces mesures la plus grande précision possible, et le mode opératoire nécessaire pour les rendre courantes et faciles à exécuter.

Le tableau III de la page 40 nous a montré que les coefficients d'absorption des différents éléments varient dans de très larges limites. Nous allons chercher comment varie l'expression $1 + \frac{I_0}{I}$ en fonction de $\frac{I_0}{I}$, afin de déterminer comment il faut choisir *la longueur d'onde, l'épaisseur de substance et la concentration de cette substance pour rendre l'erreur relative Er aussi faible que possible.*

Dans la première colonne du tableau IV, nous avons pris pour le rapport I_0/I des nombres variant de 1,1 à 7 qui correspondent, pour I, à des élongations variant de 36 cm 3 à 5 cm 7, en supposant que l'intensité I_0 soit exprimée par une élongation de 40 cm. Les valeurs de $1 + \frac{I_0}{I}$ sont portées dans la troisième colonne.

$$\frac{\text{Log } I_0 - \text{Log } I}{I}$$

TABLEAU IV

			Comparé à l'erreur minimum		
1,1	36,3	21,8	16,5 %	0,0956	0,0414
1,2	33,3	12,1	29,8 %	0,153	0,0792
1,3	30,8	8,77	41,5 %	0,263	0,114
1,4	28,6	7,13	50,5 %	0,337	0,146
1,5	26,7	6,17	58,2 %	0,399	0,176
1,6	25	5,55	64,8 %	0 470	6 204
1,7	23,5	5,10	70,5 %	0,530	0,230
1,8	22,2	4,77	75,5 %	0,588	0,255
1,9	21,1	4,50	80 %	0,643	0,279
2	20	4,22	83,3 %	0,694	0,301
2,2	18,2	4,07	84,2 %	0,789	0,342
2,4	16,7	3,83	92,5 %	0 875	0 380
2,6	15,4	3,76	95,5 %	0,956	0,415
2,8	14,3	3,70	97 %	1,04	0 447
3	13,3	3,64		1,10	0 477
3,3	12,1	3,60		1,20	0,519
3,6	11,1	3,61		1,28	0,555
4	10	3,62		1,39	0,602
4,3	9,4	3 64		1,46	0,633
4,6	8,7	3,66		1,53	0,663
5	8	3 72	96,7 %	1,62	0,699
5,5	7,3	3,82	94,2 %	1 71	0,740
6,0	6 7	3,90	92,5 %	1,80	0 778
7,0	5,7	4,2	87,5 %	1,95	0 845

Cette expression $I + \frac{1}{I}$ passe par un minimum pour

$$\frac{\text{Log. } I_0}{I}$$

$$\frac{I_0}{I} = 3,3, \text{ c'est-à-dire pour } \text{Log. } I_0 = e (\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2) = 1,20$$

ou $\text{Log. } I_0 = 0,519$. L'erreur relative sera donc la plus faible

possible quand la *longueur d'onde*, l'*épaisseur de la substance* et la *concentration en éléments dosables* seront telles que le coefficient d'absorption globale $(\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2)$ sera égal à 1,20. Il est remarquable d'ailleurs que celui-ci peut varier dans d'assez grandes limites sans que la précision des mesures soit sensiblement altérée. Dans la 4^e colonne, j'ai porté le rapport qui existe entre la précision que l'on obtient dans les différents cas et celle du minimum. On voit que le coefficient global peut varier de 0,95 à 1,71, dans le système de logarithme népérien, et de 0,415 à 0,740 dans le système des logarithmes vulgaires, soit du simple au double. Ce fait est extrêmement important à souligner. C'est lui, en effet, qui donne à la méthode sa souplesse ; elle eut été pratiquement impossible, si ce champ avait été plus restreint.

CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE

La première condition à remplir ; c'est d'avoir des faisceaux d'intensité aussi grande que possible. Pour cela, j'ai toujours utilisé des radiations appartenant au spectre discon-

tinu. Il est possible de faire varier considérablement leur intensité en agissant sur la différence de potentiel. M. Wooten (*Phys. Rev.*, 1910, p. 17) a montré que pour les raies K du molybdène et du palladium on avait la relation :

$$I = K (V - V_0)^2$$

V_0 étant le potentiel critique de la série.

La deuxième condition est d'utiliser des radiations assez pénétrantes. La perte d'énergie lumineuse due à la colonne d'air et aux différentes parois que le faisceau traverse ne doit pas être trop considérable. Le coefficient d'absorption μ contenant un terme en λ^3 , on ne peut utiliser que des radiations dont les longueurs d'onde ne dépassent pas 0 μ , 65. C'est donc aux séries K et plus particulièrement à la raie K_α (en raison de sa grande intensité) des métaux de numéros atomiques assez élevés que je me suis adressé.

J'ai renoncé dès l'abord au tube à rayons X à anticathode interchangeable. Il est, en effet, indispensable d'avoir des faisceaux de rayons X aussi constants que possible; or, les dégagements gazeux qui se produisent au cours du fonctionnement font varier considérablement l'intensité et la différence de potentiel aux bornes du tube. L'appareillage pour faire le vide dans le tube aurait compliqué le montage. J'ai utilisé des tubes Coolidge ordinaires, tels que ceux de la Maison Gaiffe, Galot et Pilon met dans le commerce: je n'ai pu avoir que trois anticathodes différentes, la première au tungstène, la seconde au platine, et la troisième au molybdène.

Dans ce travail, je n'ai d'ailleurs utilisé que les deux premières. Les deux longueurs d'onde des raies $K\alpha$ du tungstène et du platine sont respectivement 0,208 et 0,186. L'intervalle est suffisant pour modifier assez notablement le coefficient d'absorption ν .

Ces radiations sont très commodess pour l'analyse quantitative de mélanges contenant des substances dont le numéro atomique est supérieur à 35. D'ailleurs en utilisant des épaisseurs et des concentrations plus grandes, leur champ d'action peut aller jusqu'au chlore (17).

CHOIX DE L'ÉPAISSEUR DE SUBSTANCE ABSORBANTE ET DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS A DOSER.

Ces facteurs ont une grande importance pratique. Cette méthode ayant été instituée en vue de suivre des fractionnements, les quantités de matière dont on dispose ne sont guère considérables.

Nous avons montré précédemment que le coefficient d'absorption globale devait être compris entre 0,740 et 0,415 dans le système des logarithmes vulgaires. En utilisant les radiations $K\alpha$ du Tungstène ou du Platine, le faisceau monochromatique doit traverser l'équivalent de un centimètre d'une solution contenant $\frac{3}{4}$ d'atome gramme au litre d'un élément de numéro atomique voisin de 55.

Une règle de trois permet de déterminer, à partir du

tableau III, la quantité d'un autre élément nécessaire pour produire le même effet. En raison de la faible surface du faisceau monochromatique, l'analyse peut être faite avec cinq décigrammes de substance.

Il est d'ailleurs préférable d'opérer sur des solutions, lorsque la quantité de substance dont on dispose est faible. Si les éléments à doser sont incorporés dans des composés peu solubles dans l'eau, il suffira de compenser la faible concentration en utilisant des cuves beaucoup plus longues. Dans le montage que nous avons fait, il était possible d'utiliser des cuves ayant 15 centimètres de longueur; la solubilité des composés pouvait donc être de l'ordre d'une dizaine de grammes au litre.

Résultats d'expériences

Les nombres suivants donnent une idée de la précision sur laquelle on peut compter.

Mélange de BaCl_2 et SrCl_2 . Analyses faites à l'aide de la raie $K\alpha$ du tungstène

Première série (163 gr. 5 de barium au litre; 190 gr. 2 de strontium au litre).

	1°	1	Observé	Calculé
Solution de BaCl_2	47,4	8,7	Ba = 0,737	»
— de SrCl_2	42,2	16,1	Sr = 0,417	»
75 cc. de BaCl_2	}	43,5	0,655	0,657
25 cc. de solution				
de SrCl_2				
		9,4		

50 cc. de solution de Ba Cl ₂	43,2	11,3	0,582	0,577
50 cc. de solution de Sr Cl ₂				
37 cc. 4 de solution Ba Cl ₂	42,7	13,7	0,493	0,491
108 cc. 5 — Sr Cl ₂				

L'erreur relative est inférieure au 1/100.

Deuxième série (16 gr. 55 de Ba au litre : 19 gr. 02 de Sr au litre).

	1°	1	Observé	Calculé
50 pour cent de SrCl ₂	39,2	34,7	0,053	0,051
50 — BaCl ₂				
25 \ — SrCl ₂	39,2	34	0,061	0,066
75 — BaCl ₂				
5 — SrCl ₂	39,3	33,2	0,073	0,672
95 — BaCl ₂				

L'erreur relative est en raison inverse du coefficient global d'absorption de la solution. Les erreurs relatives observées sont de l'ordre du 1/10, ce qui est bien conforme à ce qui pouvait être prévu puisque la concentration de ces solutions est dix fois plus petite que celle des solutions correspondant à la première série.

Mélange de KCl et de KBr (Analyse faite à l'aide de la raie K_α du Platine

	1°	1	Observé	Calculé
Solution de KBr.....	29,3	9,5	0,489	»
— de KCl.....	29,3	24,4	0,0795	»
10 cc. de KBr)	29,3	17,6	0,2214	0,2197
20 cc. de KCl {.....				

Erreur relative < 1/100

*Mélange de K L et de K Br (Analyse faite à l'aide de la raie
K α du platine)*

	1°	1	Observé	Calculé
Solution de KI.....	29,9	2,1	1,154	»
— de KBr.....	29,9	9,8	0,485	»
10 cc. de KI } 20 cc. de KBr }	29,9	5,9	0,705	0,708
10 cc. de KI } 10 cc. de KBr }	29,9	4,6	0,813	0,819
20 cc. de KI } 10 cc. de KBr }	29,9	3,8	0,908	0,931

Erreur relative < 1/100

Mélange de NO³ Hg et de NO³ Ag

La solution de nitrate d'argent contenait 27 gr. 63 d'argent dans 100 cc.

La solution de nitrate de mercure contenait 24 gr. 51 de mercure dans 100 cc.

	1°	1	Observé	Calculé
Solution de NO ³ Hg.....	17,5	7,9	0,345	
Solution de NO ³ Ag.....	17,5	6,7	0,417	
10 cc. de NO ³ Hg..... } 10 cc. de NO ³ Ag..... }	17,15	7,2	0,383	0,381

Erreur relative 1/100

L'acide nitrique pouvait être considéré comme inexistant.

Nous avons, M. le Professeur G. Urbain et moi appliqué cette méthode à des mélanges de zirconium et de celtium. Le problème est un peu différent des précédents, étant donné

que le coefficient du celtium est inconnu. L'étalonnage se fait en utilisant, d'une part, une solution de zirconium-celtium dont on aura au préalable déterminé la composition en mesurant le poids atomique par voie chimique. Une légère correction doit être apportée dans l'analyse d'un mélange zirconium-celtium en proportion inconnue du fait que les solutions contiennent toujours un excès d'acide. Le dosage de la quantité d'acide par voie chimique se fera d'une manière grossière puisqu'il n'interviendra dans les calculs qu'à titre de terme correctif. On peut même éviter cette complication en choisissant convenablement l'acide, l'acide azotique ou un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium sont bien indiqués puisqu'ils sont formés d'éléments de numéros atomiques très petits.

J'ai d'abord eu à ma disposition des oxychlorures de zirconium et de celtium. Le tableau suivant permet de se rendre compte de l'importance de la correction correspondant à des quantités variables d'acide chlorydrique en excès. J'ai utilisé des solutions d'acide chlorydrique de titre variable et j'ai porté en face de la concentration le logarithme de la déviation.

Concentration Moligr/litre	1/2	1	2,5	
Log. 1°	0,605	0,594	0,581	
<i>Mélanges d'oxychlorure de celtium et de zirconium</i>				
	1°	Y	Observé	Calculé
Solution d'oxychlorure de zirconium pur...	38,1	25,5	175	
1 ^{re} solution d'oxychlorure de celtium et de Zr	39,1	29,0	127	
2 ^e solution d'oxychlorure de Ct et de Zr...	38,5	27,1	156	153

La deuxième solution avait été obtenue en mélangeant 2 cc. 35 de la première solution avec 3 cc. 65 de la solution d'oxychlorure de zirconium pur.

Ces analyses ont été faites avec la raie $K\alpha$ du tungstène. Il est à noter que la longueur d'onde de cette radiation est légèrement supérieure à la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption K du celtium; il n'est donc pas étonnant que le celtium ait un coefficient d'absorption peu différent de celui du zirconium.

Dans la suite, j'ai utilisé la raie $K\alpha$ du platine et l'acide chlorydrique a été remplacé par l'acide nitrique.

J'ai entrepris sous les conseils de M. le Professeur G. Urbain l'étude d'anciens fractionnements de terres rares provenant d'un traitement du xénotime, ces terres étant dysprosifères et erbifères; les résultats sont recoupés à l'aide de mesures faites à la balance magnétique et de mesures faites par une méthode d'analyse quantitative fondée sur la largeur des bandes d'absorption du spectre visible des terres rares, méthode que j'ai pu mettre au point, et qui fait l'objet du chapitre IV de ce mémoire. Les résultats figurent au chapitre V.

En résumé, dans cette méthode, les conditions jugées nécessaires au début de ce mémoire ont été réalisées. Les propriétés utilisées sont rigoureusement atomiques comme le montrent les études récentes de Richtmyer (*Phys. Revue*, 1921, t. 1, page 228 et 1921, t. 2, page 13), et d'autre part bien étudiées. La mesure des intensités d'un rayonnement X

par la méthode d'ionisation, et spécialement à l'aide d'un dosimètre absolu de M. Dauvillier, est très simple et très précise. L'appareil étant étalonné, ce qui est toujours possible même lorsqu'un des éléments est inconnu à l'état pur, il faut quelques minutes pour faire la lecture et par suite pour avoir le résultat de l'analyse.

CHAPITRE III

Installation et montage — Procédés de mesure

Je décrirai successivement l'installation de rayons X, le sélecteur de longueur d'onde et la méthode d'ionisation utilisés dans ce travail.

§ I. — INSTALLATION POUR LA PRODUCTION DES RAYONS X

Dans l'étude faite sur le rayonnement de fluorescence, et dans l'application de la méthode d'analyse quantitative par absorption de radiations X monochromatiques, il est nécessaire de mesurer des intensités du faisceau de rayons X. Afin de rendre les mesures précises et commodes, il est indispensable de s'attacher à rendre ces intensités très constantes.

L'intensité d'une radiation monochromatique émise par un tube à rayons X dépend de l'intensité du courant électrique qui traverse celui-ci et de la différence de potentiel que l'on applique aux bornes.

L'intensité du courant est fonction de l'intensité du courant de chauffage du filament et dépend dans une certaine

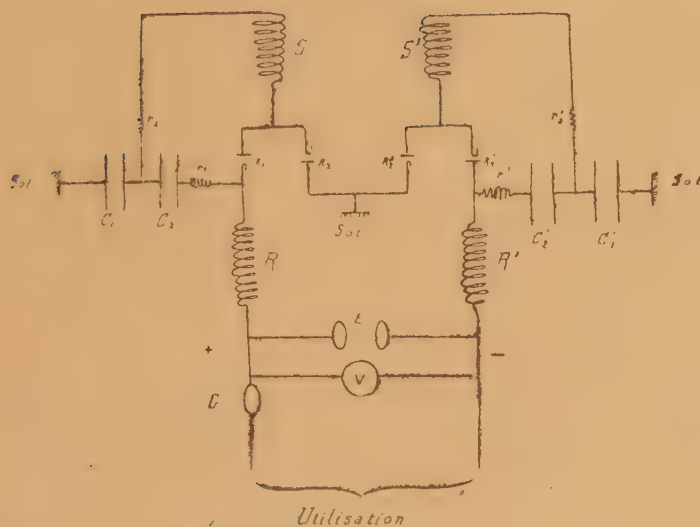


Figure VI. — S et S', secondaires de transformateur ; K, K², K¹, K², Kénotrons ; C¹ ; C² ; C¹ ; C² ; condensateur de 0,02 μ f ; r¹ ; r² ; r¹ ; r², résistances de l'ordre de 1.000 ω ; R, R' résistances de l'ordre de 500.000 ω ; E, Eclateur ; V, Voltmètre d'Abraham-Villard ; G, Galvanomètre amorti et peu sensible permettant de mesurer le courant au 1/200.

mesure de la forme du courant de haute tension qui alimente le tube.

La différence de potentiel appliquée aux bornes du tube, pour un courant de chauffe constant ne dépend que des variations de la tension du secteur. Les fluctuations seront d'autant moins gênantes que la différence entre la tension V aux bornes du tube et la tension critique V_0 de la série K des raies du métal constituant l'anticathode, sera plus grande. On sait, en effet, que l'intensité d'une raie est proportionnelle à $(V - V_0)^2$. L'installation de haute tension permettait de travailler jusqu'à 200.000 volts.

A. — POSTE A HAUTE TENSION

J'ai utilisé des postes à tension constante redressée ; pour des tensions variant de 0 à 120.000 volts, j'ai réalisé les deux montages classiques, représentés par les deux schémas de la figure 5.

Dans le schéma 2 les primaires de transformateurs sont couplés en parallèles sur le secteur et de telle manière que si l'extrémité A est positive, l'extrémité A' soit négative. Ce montage permettait de réduire approximativement de moitié les ondulations de la haute tension.

Pour travailler avec une différence de potentiel allant jusqu'à 250.000 volts, je me servais du montage classique indiqué dans la figure 6.

Ces transformateurs construits spécialement par la Mai-

son Thurneyssen, étaient dotés d'un isolement très grand en feuille d'ébonite galbée, placée entre primaire et secondaire; on évitait ainsi toute fuite électrique entre les sorties de haute tension et le noyau magnétique. Ils étaient commandés par un auto-transformateur avec rhéostat variable en série sur les primaires.

Un soin spécial a été apporté dans le choix des conducteurs en vue d'éviter les phénomènes d'effluves. L'ampèremètre utilisé était un galvanomètre à cadre, peu sensible et amorti, permettant de mesurer le courant sur une échelle ordinaire placée au voisinage de l'appareil d'ionisation. Il était facile de noter au cours des mesures les variations dans le courant de haute tension de l'ordre du $1/200$. Ce galvanomètre était intercalé sur la branche positive et au voisinage immédiat du tube à rayons X et enfermé dans une boîte en aluminium dépourvue d'arêtes vives.

B. — *TUBE A RAYONS X*

Les tubes à rayons X étaient les tubes Coolidges ordinaires à anticathodes de Platine ou de Tungstène. Le chauffage du filament était fait par accumulateurs. Ceux-ci étaient enfermés également dans une cage en aluminium à bords arrondis.

On peut encore réduire l'influence des variations de la différence de potentiel des accumulateurs en choisissant le régime électrique de marche du tube à rayons X. J'ai rappelé

précédemment que l'intensité des radiations du spectre discontinu est proportionnel d'une part à l'intensité i du courant de haute tension, et d'autre part à $(V - V_0)^2$. Si l'énergie fournie au poste demeure constante, on conçoit la possibilité de choisir des valeurs de V et de i telles que les variations d'intensité de la radiation utilisée, provoquée par la variation de l'un des facteurs soit compensées par la variation corrélative de l'autre facteur.

J'ai constaté que la régularité du tube augmentait quand les ondulations dans le courant de haute fréquence diminuent. Le deuxième schéma de la figure 2 est donc préférable. Enfin le tube n'a jamais été utilisé jusqu'à ses limites extrêmes; il perd sa régularité quand la puissance utilisée dépasse une certaine limite.

Dans ces conditions, les variations dans le régime du tube ne provenaient que de celles du secteur; le voltmètre Abraham-Villard, placé au voisinage de l'appareil d'ionisation permettait d'en tenir compte au cours des mesures.

Pour se mettre à l'abri de cette dernière cause de perturbations, il suffirait d'alimenter par des accumulateurs un moteur à courant continu couplé avec un alternateur dont l'énergie serait utilisée dans les transformateurs. Les accumulateurs pourraient d'ailleurs, être maintenus en charge pendant la durée des expériences.

liers. Les montages correspondants à chacun de ces systèmes sont schématisés dans les figures 3 et 4.

Dans le premier cas, on obtient un faisceau dont l'intensité est bien supérieure à celle obtenue dans le second; mais la longueur d'onde est moins bien définie. J'ai employé de préférence le deuxième procédé.

ETUDE DU SYSTÈME SÉLECTEUR A CRISTAL

Considérons un cristal de sel gemme d'épaisseur e et dont les faces ont été taillées parallèlement aux arêtes du cube. Ce cristal est appliqué contre une plaque de plomb d'épaisseur δ et percée d'une fente dont nous indiquerons par e l'épaisseur.

a) *Longueur d'onde, limite réfléchie.* — Sur la figure, on remarque immédiatement qu'un tel sélecteur ne pourra être utilisé que pour des radiations dont les angles de réflexions sélectives dans le sel gemme seront inférieurs à l'angle X défini par la relation :

$$\text{tg } x = \frac{e}{\delta}$$

ou plus simplement et d'une manière plus approchée pour des radiations dont les longueurs d'onde sont inférieures à :

$$e \times \frac{2d}{\delta} :$$

$$(e \times \frac{ed}{\delta})$$

$$(d = 2,816 \times 10^{-10} \text{ cm})$$

Pour les radiations $K\alpha$ du tungstène, par exemple et pour des écrans en plomb de 3 millimètres, la longueur de la fente ne saurait être inférieure à 0,25 millimètres.

b) *Surface utile du cristal.* — Calculons l'épaisseur E , du cristal servant à la réflexion des rayons émis par l'anticathode :

$$AD = e + \overline{CD} = E + \overline{AB}$$

$$E = e + (\Delta - \delta) \operatorname{tg} \theta$$

$\operatorname{Tg} \theta$ étant de l'ordre du $1/20$ pour les radiations $K\alpha$ du tungstène ou du platine et la différence $\Delta - \delta$ ne dépassant pas quelques millimètres, on constate que : *la surface du cristal intéressée par les rayons X est la même que la surface des fentes*, elle se trouve toutefois, déplacée vers le haut d'une longueur :

$AB = d \operatorname{tg} \theta = 0,20 \text{ m/m}$ dans le cas des radiations $K\alpha$ du tungstène ou du platine.

Il sera important de tenir compte de cette correction dans la détermination de la distance D , à laquelle il sera nécessaire de placer le point d'impact de l'anticathode de la plaque de plomb du sélecteur. En effet, si l'on désigne par $2a$, la distance entre les deux fentes parallèles de la plaque de plomb, D est donné par la relation :

$$D = 2(a + \overline{AB}) \cotg \theta = 2a \cotg \theta + 2d$$

Afin d'obtenir une bonne protection des appareils, δ est de l'ordre de 5 millimètres. La correction à apporter est égale à 1 cm.

e) *Largeur du faisceau incident. Utilisation du tube à foyer large.* — Le calcul de la largeur ε_i du faisceau incident de rayons X est intéressant en vue de déterminer, d'une part, le diamètre minimum l du point d'impact de l'anticathode, et d'autre part l'épaisseur Δ optima du cristal de sel gemme.

On se rendra compte d'après la figure, que la largeur ε_i du faisceau incident de rayons X est donnée par l'expression :

$$\varepsilon_i = (e - \Delta \operatorname{tg} \theta) \cotg \theta \quad (1)$$

Pour obtenir une intensité réfléchie aussi grande que possible, il faut que la surface, intersection de ce faisceau avec le plan de l'anticathode soit inférieure ou au plus, égale à la surface d'impact de l'anticathode, c'est-à-dire :

$$l \geq \frac{\varepsilon_i}{\sin A}$$

A désignant l'angle que fait le plan de l'anticathode avec la perpendiculaire à l'écran de plomb, et passant par le centre.

Dans l'appareil utilisé, ε_i était voisin de 1 mm ; le tube devait donc avoir une surface d'impact dont le diamètre était supérieur à 2 millimètres. Le réglage de l'appareil sera d'autant plus facile que le tube aura un foyer plus large.

Pour augmenter ε_i , on peut utiliser un cristal dont l'épaisseur Δ soit aussi grande que possible. Il faut toutefois, tenir compte de la réduction de l'intensité du faisceau de

rayons X, après traversée du cristal. Le coefficient d'absorption $\frac{\mu}{\rho}$ du sel gemme étant de l'ordre de 0,5. Le gain correspondant à l'accroissement de ε i est compensé par la perte par absorption quand il devient supérieur à : 7 millimètres.

d) *Largeur du faisceau réfléchi.* — Considérons le triangle E C B, on trouve que :

$$\varepsilon_2 = C B \cos \theta = (e - \delta \operatorname{tg} \theta) \cos \theta$$

La connaissance de cette grandeur est nécessaire pour la détermination du volume minimum de la cuve à absorption tout en utilisant tout le rayonnement réfléchi.

Remarque. — Il est possible de construire un spectrographe à rayons X pour les petites longueurs d'onde, de grand pouvoir séparateur, en utilisant ce dispositif. En faisant varier la distance D de l'anticathode à l'écran percé d'une fente, la longueur d'onde des radiations réfléchies varie. Il suffirait de faire subir à la plaque photographique, située à la distance 2 D de l'ampoule, un déplacement double de celui de la fente. Un système mécanique quelconque communiquerait à la plaque un deuxième déplacement, uniforme et de vitesse connue, perpendiculaire à la direction du premier.

III. — APPAREIL D'IONISATION

On peut mesurer un courant d'ionisation à l'aide d'un électromètre, soit en déterminant la vitesse de déplacement du spot, soit encore en utilisant une fuite située entre la

paire de quadrans isolés et le sol. La première méthode permet de mesurer des courants beaucoup plus faibles, mais la précision est bien moindre. Pendant le temps que met le spot à parcourir un certain nombre de centimètres, l'intensité du faisceau de rayons X peut varier; il n'est pas possible de faire une correction correspondant à cette cause d'erreur. Celle-ci n'intervient pas dans le deuxième procédé. On peut, en effet, aisément suivre les oscillations du spot autour de sa position d'équilibre, quand les caractéristiques du tube changent. Nous avons adopté cette dernière méthode pour l'étude de l'absorption, en raison de cet avantage.

1° *Chambre d'ionisation.* — Nous avons utilisé dans ce travail une chambre d'ionisation au Xenon, sous la forme que M. Dauvillier (Dauvillier, *Revue générale de l'électricité* 14-8 décembre 1923, pages 887-902) lui a donnée.

Dans son travail, M. Dauvillier propose de produire la tension de 1.000 volts à l'aide d'un petit poste à tension constante obtenu à l'aide de courant alternatif redressé. Nous avons renoncé à ce dispositif en raison de l'inconvénient suivant : Lorsque la tension du secteur varie, le potentiel de l'électrode externe est modifié; par influence électrostatique, une certaine charge est induite sur l'électrode interne. Le courant qui en résulte se superpose au courant d'ionisation. Ces perturbations deviennent gênantes pour des courants de l'or-

dre de 10^{-12} . J'ai réalisé les 1.000 volts nécessaires à l'aide de pile de charge hydra.

La chambre d'ionisation étant en verre, il est indispensable de dessécher l'atmosphère qui environne la partie supérieure.

2° *Electromètre*. — Nous avons utilisé pour toutes ces mesures un électromètre Curie-Debierne. Cet appareil, d'un maniement très commode, possède toutefois, une capacité assez notable (50 cm.), et une période d'amortissement un peu grande (20 secondes). Le conducteur électrostatique qui relie l'électrode interne à l'électromètre doit être aussi court que possible, afin de ne pas augmenter la capacité. J'ai essayé de produire un amortissement à palette de mica plongeant dans une huile de pétrole passant entre 160° et 170°. Mais j'ai dû y renoncer en raison de l'inertie qui en résultait. Il est d'un grand intérêt d'avoir un système aussi mobile que possible, les variations dans l'intensité du rayonnement, produites par celles des caractéristiques de l'ampoule, peuvent être suivie avec plus de facilité.

3° *Fuite*. — Ce que l'on mesure par la méthode de la fuite est égal au produit du courant d'ionisation par la résistance de la fuite. La constance de cette dernière grandeur est donc de première importance.

J'ai utilisé des mélanges de xylol-alcool. Le xylol était obtenu en redistillant sur du sodium le xylol pur du com-

merce. Ces fuites m'ont donné pleine satisfaction, dès que j'ai pris les deux précautions suivantes :

- 1° Les électrodes soudées dans le verre étaient en platine ;
- 2° Les extrémités devaient être soigneusement bouchées pour éviter toute évaporation.

D'ailleurs, il importait seulement que ces résistances demeurent constantes pendant le temps nécessaire à la détermination du coefficient d'absorption d'une solution, c'est-à-dire, quelques minutes.

En raison de la résivité assez faible de l'ivoire, j'avais pensé pouvoir substituer à cette résistance liquide une résistance solide ; mais cette dernière varie notablement d'un moment à l'autre.

CHAPITRE IV

Localisation et mesure des défauts d'homogénéité de substance

Un grand nombre de procédés ont été proposés pour localiser les défauts d'homogénéité des substances, mais ils sont tous défaillants lorsque le défaut est interne.

La méthode d'analyse quantitative par absorption d'un faisceau de rayons X monochromatiques légèrement modifiés permet de résoudre ce problème, et même de mesurer l'importance de ces défauts.

La Maison Gaiffe avait étudié dès 1921 un dispositif utilisant les rayons X et permettant d'obtenir le même résultat. J'exposerai d'abord brièvement cette méthode.

PREMIERE METHODE

Principe. — Le principe sur lequel elle repose est le même que celui utilisé en radioscopie et en radiographie. Si on place la matière examiner entre une ampoule à rayons X et une plaque photographique, les défauts d'homogénéité apparaîtront sur celle-ci sous forme de taches sombres sur fond clair.

Réalisation pratique. — On applique la pièce contre la plaque photographique entourée de papier noir et on installe l'ensemble au voisinage d'une ampoule à rayons X. On a soin de placer des écrans de plomb de manière que seuls les rayons ayant traversé la pièce à l'étude viennent impressionner la plaque photographique. Le temps de pose varie entre dix minutes et $3/4$ d'heure, suivant l'épaisseur du métal. On procède ensuite au développement et au fixage, comme à l'ordinaire; on étudie ensuite le cliché.

Discussion. — Les défauts de ce procédé sont les suivants :

1° Un temps très long est nécessaire pour examiner une pièce importante; d'une part, le temps de pose est assez considérable; d'autre part, il est nécessaire de prendre plusieurs clichés. La surface que l'on peut étudier en une seule fois est au plus égale à la surface de la plaque utilisée.

2° La sensibilité est très restreinte, les défauts doivent être très importants pour produire une variation sensible dans le noircissement de la plaque photographique.

Impossibilité de localiser les défauts aux endroits où se trouvent de brusques variations d'épaisseur.

3° Les plaques photographiques ne se noircissent pas de la même manière sur toute leur étendue; le développement doit être extrêmement soigné en vue d'éviter les taches dues au révélateur et qui conduiraient à considérer la pièce comme malsaine.

4° Impossibilité de mesurer l'importance du défaut.

DEUXIÈME MÉTHODE

Principe. — Dans le rayonnement émis par un tube à rayons X, on délimite un faisceau de rayons X monochromatiques dont la section dépend de la sensibilité que l'on veut obtenir.

On déplace la pièce afin que le faisceau traverse successivement ses différentes parties. L'existence d'un défaut se traduit par une augmentation de l'intensité du faisceau que l'on constate et mesure à l'aide d'une chambre d'ionisation. Les phénomènes utilisés étant sans inertie, l'augmentation se produit sans retard.

Sensibilité. — Deux raisons contribuent à rendre la méthode très sensible.

1° On démontre aisément que la déviation, due au défaut que l'on recherche, est proportionnelle à la grandeur de celui-ci.

$$\Delta I = I \times \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \times \rho \times \frac{\text{Volume du défaut}}{\text{Surface de la fente.}}$$

Dans le cas de l'acier, par exemple et pour la radiation K α du tungstène on a :

$$\text{déviation du spot} = 500 \times \frac{\text{Volume du défaut}}{\left. \begin{array}{l} \text{surface de la fente} \\ \text{limitant le faisceau} \\ \text{de rayons X.} \end{array} \right\}}$$

avec une fente de $2/10^\circ$ de millimètre de large et 2 cm. de long et une déviation $1 = 20$ cm. on obtient une déviation de

1 centimètre pour un défaut ayant un volume de $1/10$ de millimètre cube. Nous avons pu mettre en évidence de très fines tapures. De l'étude que nous en avons faite, nous avons estimé que leur largeur devait être de l'ordre de deux ou trois centièmes de millimètres. Un examen au micrographe Le Chatelier a pleinement confirmé cette conclusion. D'ailleurs, de l'équation précédente on déduit immédiatement que plus la fente limitant le faisceau de rayons X est faible, plus le défaut que l'on peut mettre en évidence est petit. Il sera nécessaire d'établir un compromis entre le temps qu'exige un examen et la grandeur minima des défauts à localiser.

2° Nous n'utilisons qu'une longueur d'onde déterminée. Lorsque l'on emploie tout le rayonnement de l'ampoule, les radiations correspondantes à une longueur d'onde plus grande sont beaucoup plus absorbées et, par suite, sont inexistantes dans le faisceau émergeant. Elles ne jouent aucun rôle. Au contraire, les radiations de longueur d'onde plus petite que celle qui est utilisée sont plus pénétrantes; elles prédominent donc dans ce qui reste après avoir traversé la pièce; leur présence réduit la sensibilité du fait que le coefficient qui leur correspond dans l'équation 2 est inférieur à 500; ce coefficient est d'autant plus petit que la longueur d'onde est plus faible. Cette influence devient très gênante quand on a à examiner des pièces épaisses, car il est nécessaire, alors, de maintenir aux bornes du tube à rayons X de grandes différences de potentiel. Ces dernières excitent en

grande quantité les radiations de longueur d'onde très courtes. L'épaisseur maximum d'acier que l'on peut traverser est de l'ordre de 6 centimètres. Par contre, des études pourront se faire sur 20 ou 30 centimètres d'aluminium de magnésium ou d'un alliage léger tel que le dur-alumin.

Le procédé permet donc non seulement de localiser très rapidement les défauts d'homogénéité, mais encore de déterminer leur importance. On peut également étudier les régions voisines du défaut et apprécier par exemple l'importance des ségrégations autour des soufflures.

I. — *Schéma de l'appareil utilisé.*

Il se compose des parties suivantes :

1° Un ampoule à rayons X à anticathode de tungstène (pour les grandes épaisseurs l'ampoule à 200.000 volts plongeant dans l'huile devra être utilisée).

2° Un écran de plomb, percé d'une fente ou d'un trou, placé devant l'ampoule.

3° Un sélecteur constitué par un filtre en Tantale.

4° Un charriot portant la pièce à étudier ; ce chariot est muni de tous les mouvements nécessaires pour permettre de placer les différentes parties de la matière à l'étude sur le trajet des rayons X.

5° Le système détecteur à chambre d'ionisation que nous avons utilisé pour la méthode d'analyse quantitative.

CHAPITRE V

Méthodes d'analyse quantitative applicables à un mélange de terres rares

I. — MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE BASÉE SUR LA LARGEUR DES BANDES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE

Cette méthode repose sur la mesure de la largeur de certaines bandes d'absorption des éléments de terres rares dans le spectre visible.

Les extrémités des bandes d'absorption des liquides, ou des solides dissous dans l'eau, forment un dégradé progressif qui s'étend sur un assez grand nombre d'Angströms. Un examen direct, tout en donnant un ordre de grandeur de la concentration de la solution, ne permet pas une détermination quantitative. Il est, en effet, impossible de définir facilement une grandeur mesurable caractéristique de la largeur de la bande. On pourrait, à l'aide d'un microphotomètre, relever la courbe de noircissement de la plaque photographique; la comparaison de ces courbes permettrait alors l'établissement d'une méthode d'analyse quantitative. En raison de sa com-

plexité, cette méthode ne satisfait pas au principe de rapidité et de commodité, posé au commencement du Mémoire.

Par contre, les spectres d'absorption des terres rares sont constitués par un certain nombre de bandes dont l'un des bords et parfois les deux sont parfaitement définis. Lorsque l'on examine ces spectres d'absorption à l'aide d'un viseur à faible grossissement, on constate une variation considérable dans le noircissement de la plaque photographique sur un intervalle de longueur d'onde très étroit; le dégradé est presque inexistant. Il est donc très aisé de définir avec une bonne précision le bord de la bande d'absorption. Cette précision dépend aussi du temps de pose, et de l'intensité de la source utilisée. Pour se trouver dans les meilleures conditions, il faut que l'on atteigne la saturation, en évitant, toutefois l'apparition du halo.

La variation de la largeur des bandes d'absorption a été utilisée depuis très longtemps comme indication d'enrichissement d'une fraction en un élément déterminé. J'ai pu, grâce à la règle suivante, établir une méthode d'analyse quantitative rapide et dont l'erreur relative est inférieure au $1/20$:

Aux erreurs d'expérience près, la largeur d'une bande d'absorption d'un élément rare dépend uniquement du nombre d'atomes rencontré par le faisceau de lumière incidente. La solution peut d'ailleurs contenir d'autres éléments rares.

Cette loi découle des résultats obtenus en vérifiant la méthode d'analyse quantitative.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Sur un faisceau cylindrique de lumière blanche, on intercale une cuve à épaisseur variable, contenant une solution de concentration déterminée, C , d'un élément rare. On fait une série de spectres correspondant à différentes épaisseurs de solution. A l'aide d'un viseur à faible grossissement on mesure les largeurs d'une bande déterminée sur les différents spectres; en portant en ordonnée les épaisseurs de solution et en abscisses la largeur correspondante de la bande d'absorption, on obtient la courbe d'étalonnage.

On remplace ensuite la solution de titre connu par la solution à analyser, et l'on mesure la largeur de la même bande prise sous une épaisseur E . Si l'on détermine l'épaisseur de solution initiale nécessaire pour obtenir le même résultat, la concentration X cherchée est donnée par l'équation :

$$X = C \times \frac{E}{e}$$

La détermination de X revient donc à chercher sous quelle épaisseur il faut examiner la solution titrée pour que la bande d'absorption ait la même largeur. Le choix de cette bande est donc extrêmement important. La précision de la méthode en dépend. Pour le Néodyme, par exemple, nous avons utilisé la bande qui s'étend de 0 μ 500 à 0 μ 570; les bords sont très nets et la distance entre ceux-ci varie notablement avec la concentration et l'épaisseur.

Une étude doit être faite pour choisir le temps de pose. Il faut, en effet atteindre la saturation de la plaque photographique sans laisser apparaître le halo.

Les photographiques que nous avons faites correspondent à une minute de pose.

Pour que les mesures soient comparables, il est nécessaire de s'assurer de la constance de l'intensité de la source lumineuse et de placer toujours la cuve dans la même position pour chaque spectre. La comparaison entre les sensibilités des différentes plaques photographiques était obtenue, en faisant sur chacune d'elles, un spectre d'absorption d'une solution, toujours la même, et sous une épaisseur déterminée. La mesure de l'intervalle entre les deux bords permet de calculer la correction à apporter. Avec une même boîte de plaques panchromatiques Hilger, les variations étaient très faibles.

APPAREIL

La figure 8 représente schématiquement l'installation utilisée.

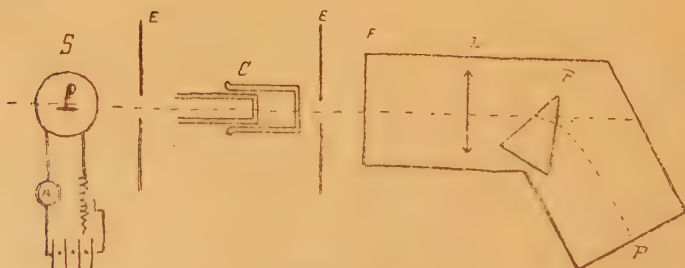


Figure VIII

1° La source était une lampe de cinquante bougies, fonctionnant sur douze volts. L'énergie électrique était fournie par six accumulateurs. En série avec la lampe, se trouvait un rhéostat à résistance variable et un ampèremètre très sensible. Ceci permettait de réaliser une source de lumière blanche extrêmement constante; les variations de l'intensité du courant électrique étaient inférieures au $1/200$.

2° Pour obtenir un faisceau de lumière parallèle, nous avons utilisé deux écrans d'aluminium, distants de quarante centimètres, et percés de trous de 5 millimètres de diamètre. La cuve à épaisseur variable était placée entre ces deux écrans et sa position était repérée avec soin.

3° Le spectrographe était un petit spectrographe Hilger de faible dispersion (2 cm. pour tout le spectre visible). Les plaques photographiques étaient panchromatisées.

RÉSULTAT

1° *Cas de solutions neutres ne contenant qu'une seule terre rare.* — Nous avons vérifié la loi énoncée au début de ce chapitre sur des solutions de nitrate de Néodyme. Les solutions ont été préparées en dissolvant dans l'acide nitrique un poids déterminé d'oxyde calciné à 800° . Le produit de l'attaque était évaporé à la plaque chauffante jusqu'à cécité, puis redissous et amené à un volume déterminé. Les solutions étaient neutres.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous la largeur de la

bande (0,570-0,590) en fonction de l'épaisseur d'une solution contenant 1 gr. 31 d'oxyde dans 12 c. l.

ÉPAISSEUR	LARGEUR DE BANDE	
	du Na	du Pr.
5,0	865	289
4,5	842	282
4,0	809	279
3,5	783	244
3,0	722	239
2,5	689	231
2,0	627	226
1,5	557	216
1,0	464	210
0,75	377	
0,50	294	191

J'ai préparé trois autres solutions contenant dans 12 cc. l les quantités d'oxyde suivantes : 0,827 — 0 gr. 443 et 0 gr. 266. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	ÉPAISSEURS utilisées pour les solutions	ÉPAISSEUR équivalente	LARGEUR obtenue	LARGEUR calculée
I	2,5	4	685	689
II	{ 4,34	{ 1,5	{ 540	{ 557
	{ 2,20	{ 0,75	{ 390	{ 377
III	{ 5	{ 1	{ 434	{ 464
	{ 4	{ 0,82	{ 382	{ 394

On constate que l'erreur relative est moindre que 1/20.

2° *Cas d'une solution neutre contenant deux terres rares.* — Nous avons préparé une solution neutre de nitrate de praseodyme contenant : 1 gr, 138 dans 11 cc, 9. Dans le tableau, nous avons indiqué les variations de la largeur d'une bande de praseodyme en fonction de l'épaisseur. J'ai mélangé cette solution de praseodyme avec des quantités variables de néodyme.

Dans le tableau suivant, nous indiquons les proportions en volume de solution de praseodyme initial contenues dans la solution examinée.

	Epaisseur utilisée	Epaisseur équivalente	Largeur obtenue	Largeur calculée
I 2/7	3	0,86	207	204
II 17 42	2 cm. 5	1.	209	210
III 24 49	3 cm.,	1,54	218	217

On constate également que l'erreur relative sur les concentrations est inférieure au 1/20.

3° *Cas où la solution d'une terre rare est acide.* — J'ai étudié différentes solutions de nitrate de néodyme, auxquelles j'avais ajouté des quantités variables d'acide nitrique. Les variations que j'ai décelées étaient de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

II. — MÉTHODE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES

En vue de recouper les résultats obtenus par la méthode précédente et par celle basée sur l'absorption d'un faisceau monochromatique de rayons X, j'ai utilisé la méthode des susceptibilités magnétiques, indiquée par M. le Professeur Urbain, et désormais courante dans la technique des terres rares. Je n'ai apporté aucune modification à cette méthode, mais le résultat que j'ai obtenu et dont le détail sera donné dans le chapitre VI, me permet de confirmer les résultats obtenus par M. le Professeur Urbain sur la susceptibilité magnétique considérable du Dysprosium. Le rapport entre les susceptibilités magnétiques de l'Holmium et du Dysprosium annoncé par M. Cabrera postérieurement aux recherches de M. Urbain (*An. Soc. Esp. Física y Química*, mars 1925, page 151) étant beaucoup trop faible.

CHAPITRE VI

Etude des fractionnements de Xenotime

Dans les exemples indiqués au chapitre II, j'ai vérifié la méthode par absorption d'un faisceau monochromatique de rayons X en utilisant des substances que je pouvais mélanger, il était intéressant de s'adresser à un cas où ceci était impossible.

J'ai appliqué les deux méthodes d'analyse quantitative indiquées dans les chapitres II et V à deux anciens fractionnements de xenotime faits par M. le Professeur Urbain. Le premier contenait du Dysprosium, de l'Holmium et de l'Yttrium, le second contenait de l'Holmium, de l'Erbium et de l'Yttrium. Les résultats obtenus ont été recoupés en déterminant la susceptibilité magnétique des oxydes de ces éléments contenus dans les différentes fractions.

§ I. — ETUDE MAGNÉTIQUE

Les éléments appartenant au groupe des terres rares sont tous paramagnétiques, mais la susceptibilité magnétique varie considérablement d'un élément à l'autre.

Stéphan Meyer (*Sitzungsberichte der R Acad. zu Wien*, t. CX, 1901) avait trouvé que si l'on range les terres rares par ordre de poids atomique croissant depuis le lanthane jus-

qu'à l'ancien ytterbium, le magnétisme passe par un maximum. M. le Professeur G. Urbain a montré (*C. R.*, CXLXII, page 1286, 1908), que la série des terres rares admet deux maximums. Le groupe cérique admet un maximum pour le Néodyme et le groupe yttrique un autre très accusé pour le Dysprosium. M. Cabrera (*An. Soc. Esp. Física y Química*, mars 1925, page 153) prétend que le Dysprosium, l'Holmium et l'Erbium seraient les éléments les plus paramagnétiques, la valeur de la susceptibilité magnétique ne variant pas considérablement de l'un à l'autre.

Constante de Curie	D Y	H O	E R
par atome-gramme	13.813	13.681	11.169

L'Yttria, par contre, est diamagnétique. L'accroissement de la susceptibilité magnétique en passant d'une fraction à l'autre indique donc un enrichissement en terres rares.

Pour cette étude, j'ai utilisé la balance de Curie et j'ai, au préalable, déterminé la susceptibilité massique des oxydes du Dysprosium, de l'Erbium et du Thullium. J'ai vérifié la pureté des oxydes en faisant le spectre d'absorption. Aucune des bandes observées ne pouvait être attribuée à la présence d'une autre terre que celle présumée. Les nombres indiqués ne sont que des valeurs proportionnelles aux susceptibilités magnétiques massiques :

Susceptibilité	Dy	Er	Tm
massique	> 240	152	98

Contrairement à ce que Cabrera a indiqué dans son mémoire (*loc. cit.*), le Dysprosium est de beaucoup le plus para-

magnétique des éléments des terres rares. M. le Professeur Urbain l'avait signalé. Les conclusions résultant de l'étude des fractionnements de xenotime en utilisant les deux autres méthodes sont en bon accord avec ce fait.

Le tableau 8 contient les résultats de mes mesures sur les oxydes des fractions (Dy Ho Y) et de (Er Ho Y).

TABLEAU 8

PREMIER FRACTIONNEMENT Dy Ho Y		DEUXIÈME FRACTIONNEMENT Er Ho Y	
N° des fractions	Susceptibilité magnétique	N° des fractions	Susceptibilité magnétique
50	136	46	57
52		47	33,2
53	92	48	25,0
54	52,1	49	12,4
55	31,6	50	10,3
56	22,0	51	9,3
57	14,3	52	8,5
58	11,0	53	7,85
59	6,8	54	7,70
60	5,2	55	7,55
61	4,7	56	7,30
		57	7,5
		58	7,7
		59	7,4
		60	7,3
		61	7,7

La susceptibilité magnétique décroît très vite dans les premières fractions; elle tend, ensuite, vers une limite. Toutes les fractions contiennent de l'Yttrium et la concentration en éléments rares doit varier considérablement au début; les dernières fractions sont constituées par de l'Ytria presque pur. Toutefois, les queues du fractionnement (Er Ho Y) contiennent encore de l'Erbium en quantité non négligeable.

§ II. — SPECTRE D'ABSORPTION

J'ai fait les spectres d'absorption des solutions neutres des nitrates des différentes fractions en vue de déterminer la variation de la concentration des éléments rares dans chacune d'elles.

a) *Variations en Dysprosium :*

	Largeur équivalente		Proportion de Dy
Solution étalon de Dy 1 gr. 475 d'oxyde sous forme de nitrate dans 11 cc,85.	1,5	3,6	
Fraction 50 (Dy Ho Y) 3 gram 78 d'oxyde sous forme de nitrate dans 17 cc,1			
	2,0	5,0	0 g. 40 de Dy ²⁰⁸ sur un gramme d'oxyde de cette fraction.
Fraction 53 et suivantes	La détermination eut été illusoire, les proportions en Dy tombaient très vite. Confirmation des résultats obtenus dans l'étude magnétique.		

b) *Variations en Holmium :*

Ne possédant pas d'oxyde d'holmium pur, je me suis servi de la solution de la fraction 50 (Dy Ho Y) et j'ai donc déterminé le rapport entre les quantités d'Holmium contenues dans les autres fractions et celle contenue dans la fraction 50 (Dy Ho Y).

Pour le fractionnement (Dy Ho Y) la quantité d'Holmium diminuait aussi rapidement que le Dysprosium.

Pour le fractionnement (Er Ho Y) la fraction 46 contient 76 % de la quantité d'Holmium contenue dans la fraction 50 (Dy Ho Y) et la fraction 48 ne contient que 47 %. Comme on le voit, la variation en élément paramagnétique varie moins considérablement dans ce fractionnement que dans le premier.

c) *Variations en Erbium :*

La quantité d'Erbium varie d'abord dans le même sens que l'Holmium dans le deuxième fractionnement. A partir de la fraction 53 la quantité de cet élément demeure à peu près constante; la largeur de la bande d'absorption à $0 \mu 383$ ne varie plus ainsi que le montre le tableau suivant :

N° de la fraction	52	55	58	60
Largeur de la bande	42	40	45	45

§ III. — ABSORPTION SÉLECTIVE
D'UN FAISCEAU MONOCHROMATIQUE
DE RAYONS X

J'ai déterminé les coefficients d'absorption globale des

solutions de nitrate des oxydes des ces fractionnements. Les résultats sont résumés dans le tableau 9 :

TABLEAU IX

1 ^{er} FRACTIONNEMENT Dy Ho Y		2 ^{es} FRACTIONNEMENT Er Ho Y	
50	192	48	165
53	182	52	155
56	140	55	140
58	132	57	125
62	132	60	125
63	121	61	130

Les coefficients d'absorption varient dans le même sens que celui des coefficients d'aimantation. La détermination expérimentale du coefficient d'absorption du Dysprosium a donné 220. La limite 120, vers laquelle tendent les nombres du tableau 8 correspond au coefficient d'absorption de l'Yttrium.

Nous avons vu, dans les études précédentes que la fraction 50 (Dy Ho Y) était la plus riche en éléments rares, le coefficient d'absorption de cette fraction devait être le plus grand. Elle contient 82 % d'élément rare, en bon accord avec la détermination de poids atomique faite autrefois par M. le Professeur Urbain. La fraction 48 du (Er Ho Y) ne contient que 45 % d'Holmium et d'Erbium. La différence considéra-

ble qui existe entre les susceptibilités magnétiques massiques (136-57) de ces deux fractions ne saurait s'expliquer seulement par la variation de concentration en éléments rares (82-45). Il est indispensable d'admettre que le Dysprosium est beaucoup plus magnétique que l'Holmium et l'Erbium.

Ce travail a été fait au Laboratoire de M. le Professeur Urbain. Je ne saurais dire combien ses conseils m'ont été utiles. Il m'est infiniment agréable de pouvoir lui exprimer ici ma respectueuse reconnaissance. La fondation Edmond de Rothschild m'a permis de poursuivre ces travaux grâce aux crédits qu'elle a bien voulu nous accorder. Je désire, enfin, remercier M. Dauvillier et M. Lepape de m'avoir donné la possibilité d'utiliser des ampoules d'ionisation au Xénon.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Théories de la Valence

Vu et approuvé :

Paris, le 25 novembre 1926,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

PAUL LAPIE.

Table des Matières

INTRODUCTION	7
§ I. Objet de ce travail	9
§ II. Plan du Mémoire	10

CHAPITRE PREMIER

<i>Méthode d'analyse chimique quantitative par Rayons X de Coster. Etude de rayonnement X de fluorescence</i>	13
§ I. Méthode d'analyse quantitative par Rayons X de Coster	13
§ II. Etude du rayonnement de fluorescence	20
1° Cas où la substance à analyser est à l'état solide	20
2° Cas où la substance à analyser est en solution	24

CHAPITRE II

<i>Méthode d'analyse chimique quantitative par absorption d'un faisceau monochromatique de Rayons X</i>	27
§ I. Principe	27
1° Cas où les corps à doser sont en solution	32

2° Cas où les corps à doser sont à l'état solide ..	34
§ II. Etude de l'analyse quantitative d'un mélange binaire	36
1° L'analyse est faite à l'aide de deux radiations monochromatiques différentes	37
2° L'analyse est faite en utilisant une deuxième équation se rapportant à un phénomène physi- que ou chimique	38
§ III. Variations des coefficients d'absorption ν en fonc- tions du numéro atomique. Cas de simplification de la méthode	39
§ IV. Précision de la méthode. Les facteurs de précision	43
1° Choix de la longueur d'onde	46
2° Choix de l'épaisseur de substance absorbante et de la concentration des éléments à doser ..	48
§ V. Résultats	49

CHAPITRE III

<i>Installation et montage. Procédés de mesure</i>	55
§ I. Installation de Rayons X	55

1° Poste à haute fréquence	58
2° Tube à Rayons X	59
§ II. Sélecteurs de longueur d'onde monochromatique ..	61
Etude du système sélecteur à réflexion cristalline	62
§ III. Appareils d'ionisation	65
1° Chambre d'ionisation	65
2° Electromètre	67
3° Fuite	67

CHAPITRE IV

<i>Localisation et mesure des défauts d'homogénéité</i>	69
§ I. Méthode radioscopique ou radiographique	69
§ II. Méthode par mesure de courant d'ionisation	71

CHAPITRE V

<i>Méthode d'analyses quantitatives applicables à un mélange de terres rares</i>	75
§ I. Méthode d'analyse quantitative basée sur la largeur des bandes d'absorption dans le visible	75
1° Principe	77
2° Appareil	78

3° Résultat	79
§ II. Méthode des susceptibilités magnétiques	82

CHAPITRE VI

<i>Etude des fractionnements de Xenotine</i>	83
§ I. Etude magnétique	83
§ II. Spectre d'absorption	86
§ III. Absorption sélective d'un faisceau monochromatique de Rayons X	87
TABLE DES MATIÈRES	91

